

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 32 15 969 A 1**

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 32 15 969.2  
29. 4. 82  
3. 3. 83

⑤① Int. Cl. 3:  
**C 08 F 218/08**  
C 08 F 220/14  
C 08 F 8/12  
C 08 F 2/40  
C 08 F 12/08  
C 08 F 216/06  
C 08 F 228/02

㉚ Innere Priorität: 02.05.81 DE 31173950

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉚ Erfinder:

Penning, Ernst, Dipl.-Chem.Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Stanger, Bernd, Dipl.-Chem.Dr., 6724 Dudenhofen, DE;  
Mueller, Alfred, Dipl.-Chem.Dr., 6843 Biblis, DE

Behördeneigentum

⑤④ **Wasserlösliche teilverseifte Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat und Methylacrylat und deren Verwendung zur Verzögerung der Polymerisation von Styrol**

Durch Emulsions-Copolymerisation von überwiegenden Mengen Vinylacetat und Methylacrylat sowie von untergeordneten Mengen Acrylsäure, monoolefinisch ungesättigten Sulfoalkylestem oder -amiden und Vinylsulfonat und Teilverseifung der erhaltenen Copolymerisat-Emulsion wird eine wäßrige Lösung eines Copolymerisats erhalten, das die Polymerisation von Styrol im wäßrigen Medium stark verzögert.

(32 15 969)

DE 3215969 A 1

DE 3215969 A 1

29.04.81

3215969

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035114

Patentansprüche

1. Wasserlösliche teilverseifte Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat und Methylacrylat hergestellt durch

5

(A) Copolymerisation von

10

- (a) 40 bis 65 Gewichtsprozent Vinylacetat,
- (b) 55 bis 30 Gewichtsprozent Methylacrylat,
- (c) 4 bis 8 Gewichtsprozent Acrylsäure
- (d) 0,2 bis 10 Gewichtsprozent monoolefinisch ungesättigten Sulfoalkylestern und/oder

15

- (e) 0,1 bis 1 Gewichtsprozent Natriumvinylsulfo-  
nat

in wäßriger Emulsion in Gegenwart üblicher Polymerisationsinitiatoren und Emulgiermittel in den üblichen Mengen bei Temperaturen von 50 bis 90°C,

20

- (B) Teilverseifung der erhaltenen Copolymerisat-Emulsion unter Lösen des Copolymerisats durch Zusatz von 4 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat, an Alkalilauge bei Temperaturen von 20 bis 50°C und gegebenenfalls

25

- (C) Abdampfen des Wassers.

2. Verwendung der wasserlöslichen Copolymerisate gemäß Anspruch 1 zur Verzögerung der Polymerisation von Styrol in wäßrigem Medium.

30

35

106/81 Wd/Br 29.04.81

BEST AVAILABLE COPY

Wasserlösliche teilverseifte Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat und Methylacrylat und deren Verwendung zur Verzögerung der Polymerisation von Styrol

- 5 Es ist bekannt, daß man Vinylacetat und Methylacrylat in wäßriger Emulsion unter Zusatz von üblichen Polymerisationsinitiatoren und Emulgiermitteln bei erhöhten Temperaturen, z.B. bei Temperaturen zwischen 50 und 80°C polymerisieren kann. Dabei können auch andere Monomere, z.B. Acrylsäure usw.
- 10 mitverwendet werden und man erhält Copolymerisat-Dispersionen, die, je nach ihrer Zusammensetzung, als Anstrichmittel, Holzleime oder als Zusatzmittel zu hydraulischen Bindemitteln in Frage kommen. Derartige Copolymerisate sind in Form ihrer wäßrigen Emulsionen verhältnismäßig leicht verseifbar,
- 15 was bei manchen Einsatzgebieten, z.B. beim Zusatz zu hydraulischen Bindemitteln, wie Zement, stören kann. Beim Verseifen von Polyvinylacetat-Dispersionen erhält man wäßrige Lösungen von Polyvinylalkohol bzw. teilverseiften Produkten, die in der Praxis als Schutzkolloide insbesondere bei der Emulsions-
- 20 -Polymerisation von Vinylacetat eingesetzt werden können. Dabei kommt ihnen keine verzögernde Wirkung auf die Emulsions-Polymerisation zu.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind nun wasserlösliche teilverseifte Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat und Methylacrylat die hergestellt sind durch

(A) Copolymerisation von

- 30 (a) 40 bis 65 Gewichtsprozent Vinylacetat,  
(b) 55 bis 30 Gewichtsprozent Methylacrylat,  
(c) 4 bis 8 Gewichtsprozent Acrylsäure  
(d) 0,2 bis 10 Gewichtsprozent monoolefinisch ungesättigten Sulfoalkylestern und/oder
- 35 -amiden und

20 04 80

3215969

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z.0050/035114

- 3 -

(e) 0,1 bis 1 Gewichtsprozent Natriumvinylsulfo-  
nat

in wäßriger Emulsion in Gegenwart üblicher Polymerisa-  
tionsinitiatoren und Emulgiermittel in den üblichen  
5 Mengen bei Temperaturen von 50 bis 90°C,

(B) Teilverseifung der erhaltenen Copolymerisat-Emul-  
sion unter Lösen des Copolymerisats durch Zusatz  
von 4 bis 7 Gewichtsprozent, bezogen auf das Co-  
polymerisat, an Alkalilauge bei Temperaturen von  
10 20 bis 50°C und gegebenenfalls

(C) Abdampfen des Wassers.

15 Die nach dem neuen Verfahren hergestellten wasserlös-  
lichen teilverseiften Copolymerisate verzögern über-  
raschenderweise die Polymerisation von Styrol in wäßri-  
gen Medien, z.B. in wäßriger Emulsion, stark.

20 Die Emulsions-Copolymerisation des Vinylacetats mit  
den anderen Monomeren kann in an sich üblicher Weise  
durchgeführt werden, wobei man vorzugsweise bei Tempe-  
raturen von 60 bis 90°C polymerisiert und nach dem  
Monomeren-Zulaufverfahren oder Emulsions-Zulaufverfahren  
25 arbeitet. Dabei wird die Menge an Monomeren und wäßriger  
Phase im allgemeinen so gewählt, daß bei der Emulsion-  
-Copolymerisation eine 30 bis 50%ige Copolymerisat-Dis-  
persion erhalten wird. Die Menge an Vinylacetat liegt  
dabei vorzugsweise bei 45 bis 55 Gewichtsprozent, die  
30 des Methylacrylats bei 40 bis 50 Gewichtsprozent, die der  
Acrylsäure bei 4,5 bis 6 Gewichtsprozent, die der Sulfo-  
ester und -amide (d) bei 0,4 bis 3 Gewichtsprozent und  
die des Natriumvinylsulfonats bei 0,2 bis 0,5 Gewichts-  
prozent, wobei sich die Summe dieser Monomeren auf  
35 100 Gewichtsprozent ergänzt. Die Sulfoester und -amide

BEST AVAILABLE COPY

(d) sind als Monomere bekannt. Beispiele hierfür sind besonders 2-Sulfoethylacrylat und -methacrylat und 2-Sulfo-1-propyl-acrylat und -methacrylat, 2-Sulfo-1-butyl-acrylat und -methacrylat, 2-Methyl-2-sulfo-1-propyl-acrylat, 3-Methoxy-2-sulfo-1-propylacrylat, 3-Sulfo-1-propylacrylat und -methacrylat, 4-Sulfo-1-butylacrylat, N-2-Sulfoethyl-acrylamid und -methacrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Bei der Emulsions-Copolymerisation werden vorzugsweise wasserlösliche Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat oder Ammoniumpersulfat sowie ferner Natriumperborat oder falls man bei Temperaturen von 30 bis 60°C arbeiten will, übliche Redoxinitiatoren, wie Gemische von Kaliumpersulfat und Natriumdithionit oder Natriumhydrogensulfit in den üblichen Mengen, d.h. im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 2, vorzugsweise von 0,2 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der Monomeren, eingesetzt.

Es kann entweder emulgatorfrei oder mit den üblichen Emulgatoren wie Na-Laurylsulfat oder C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-Alkylsulfonaten (Na-Salze) gearbeitet werden. Ihre Menge liegt im allgemeinen zwischen 0,2 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,5 Gewichtsprozent bezogen auf die Monomeren. Zusätzlich können gegebenenfalls Regler, wie Dodecylmercaptan oder Diisopropylxanthogendisulfid in Mengen bis 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Menge der Monomeren, eingesetzt werden. Man erhält dann eine wässrige Dispersion eines Copolymerisats, das im allgemeinen einen K-Wert (nach DIN 53726) von 15 bis 100 hat, wobei K-Werte von 15 bis 25 vorgezogen werden, da diese Copolymerisate bei der anschließenden Teilverseifung wässrige Lösungen ergeben, die besonders günstige Viskositäten aufweisen.

20.04.62

3215969

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035114

-4-

-5-

Der Copolymerisat-Emulsion wird nach dem Abkühlen auf eine Temperatur von 40°C, vorzugsweise von etwa 30°C 4 bis 7, vorzugsweise 4,2 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Copolymerisat an Alkali zugesetzt. Das Alkali wird vorzugsweise in Form seiner wässrigen Lösung zugegeben, wobei eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung einer Konzentration von 1 bis 5, insbesondere von 1,5 bis 2,5 Gewichtsprozent vorgezogen wird. Anstelle einer Natriumhydroxidlösung kann auch eine Kaliumhydroxidlösung zugesetzt werden. Das Gemisch kann während der Teilverseifung mit Vorteil gerührt werden. Die Teilverseifung, bei der das Copolymerisat in Lösung geht, ist nach etwa 1 Stunde abgeschlossen. Die erhaltene wässrige Lösung des teilverseiften Copolymerisats kann als solche verwendet werden.

Man kann aber auch von der erhaltenen Lösung das Wasser abdampfen, beispielsweise durch Sprühtrocknung in einem Dünnschichtverdampfer oder unter Durchleiten von Stickstoff unter vermindertem Druck. Nach dem Abdampfen des Wassers wird ein gelbliches pulverförmiges Polymerisat erhalten, das sich in Wasser wieder klar löst. Sein Erweichungspunkt (gemessen nach DIN 53 180) liegt im allgemeinen zwischen 150 und 170°C.

Das wasserlösliche teilverseifte Copolymerisat verzögert die Polymerisation von Styrol in wässriger Emulsion stark. Dagegen findet bei wässrigen Emulsionen von Acrylestern wie Butylacrylat oder Methylacrylat, praktisch keine Verminderung der Polymerisationsgeschwindigkeit statt. Die Polymerisationsverzögerung des Styrols findet vor allem in saurem Medium statt.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen wasserlöslichen teilverseiften Copolymerisate ist es somit möglich, die

BEST AVAILABLE COPY

Polymerisation des Styrols in wäßrigem Medium selektiv zu inhibieren. Demgegenüber inhibieren die seither bekannten üblichen Inhibitoren die üblichen olefinisch ungesättigten Monomeren gleichermaßen, d.h. unspezifisch, also unselektiv.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Die darin angegebenen K-Werte wurden nach DIN 53 726 bestimmt.

#### Beispiel 1

(a) In einem Polymerisationskessel legt man ein Gemisch aus 6240 Teilen Wasser, 30 Teilen Kaliumpersulfat, 18 Teilen Natriumpyrophosphat, 30 Teilen 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und 48 Teile Natriumvinylsulfonat vor. Man heizt auf 80 bis 83°C auf und beginnt bei 78°C aus getrennten Gefäßen (1.) ein Gemisch von 2685 Teilen Methylacrylat, 2985 Teilen Vinylacetat, 309,3 Teilen Acrylsäure und 30 Teilen t-Dodecylmercaptan und (2.) eine Lösung von 60 Teilen Kaliumpersulfat in 2940 Teilen Wasser zulaufen zu lassen. Der Zulauf 1 wird in 2 Stunden und der Zulauf 2 in 2,5 Stunden zugeführt. Nach Zulaufende wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 90°C erhöht und 1,5 Stunden nachpolymerisieren lassen.

Erhalten wird eine wäßrige Dispersion eines Copolymerisats des K-Werts 20. Sie wird auf 30°C abkühlen lassen und innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 270 Teilen Natriumhydroxid in 15 942 Teilen Wasser zulaufen lassen. Anschließend läßt man noch 1 Stunde nachreagieren. Es wird eine 20%ige wäßrige Lösung eines teilverseiften Vinylacetat-Methylacrylat-Copolymerisats erhalten, die den pH-Wert 8,25 und eine Viskosität von etwa 24 mPa.s hat.

3215969

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/035114

- 7 -

Die Lösung kann als solche für die Verzögerung der Emulsionspolymerisation von Styrol eingesetzt werden. Nach dem Sprühtrocknen wird ein hellgelbes Pulver eines Erweichungspunkts von 150 bis 170°C erhalten, das in Wasser klar löslich ist.

(b) Man arbeitet wie unter (a) angegeben, verwendet jedoch kein t-Dodecylmercaptan mit. Erhalten wird dann eine wäßrige Dispersion des Vinylacetat-Methylacrylat-Copolymerisats das den K-Wert 50 hat. Bei der Teilverseifung wird eine wäßrige Lösung einer Viskosität von 86 mPa.s erhalten, die die Emulsionspolymerisation von Styrol verzögert.

(c) Man arbeitet wie unter (a) angegeben setzt aber in der Vorlage nur 18 Teile Kaliumpersulfat und in Zulauf 1 nur 6 Teile t-Dodecylmercaptan ein. Erhalten wird eine wäßrige Dispersion eines Vinylacetats-Methylacrylcopolymerisats vom K-Wert 100, aus dem bei der Teilverseifung eine wäßrige Lösung einer Viskosität von 860 mPa.s erhalten wird. Auch diese Lösung eignet sich zur Polymerisationsverzögerung von Styrol in wäßriger Emulsion.

#### Anwendungsbeispiele

##### (a) Emulsionspolymerisation von Styrol

In einem Polymerisationsgefäß legt man unter Rühren eine Emulsion von 300 Teilen Styrol in 650 Teilen Wasser, das 6,7 Teile Na-Laurylsulfat und 0,9 Teile Natriumpyrophosphat und 0,15 Teile Natriumpersulfat enthält vor und erwärmt. Von einer Temperatur von 50°C an beginnt man eine Lösung von 4,35 Teilen Natriumpersulfat in 58 Teilen Wasser langsam zuzugeben, die man dann vollends innerhalb von 1 Stunde bei 85 bis 90°C zuführt.

BEST AVAILABLE COPY



Nach dem Abkühlen erhält man eine 30%ige Polystyrol-Dispersion.

5 Arbeitet man wie oben angegeben, setzt jedoch in der Vorlage 0,01 Teile (fest auf fest) des nach Beispiel 1(a) erhaltenen teilverseiften Copolymerisats zu, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen eine nur 8,6 %ige Polystyrol-Dispersion (Umsatz 28,7%).

10 Größere Mengen des teilverseiften Copolymerisats setzen den Umsatz des Styrols nicht weiter herab.

(b) Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat

15 Man arbeitet wie unter (a) angegeben, setzt aber anstelle von Styrol die gleiche Menge n-Butylacrylat ein. Außerdem wird als Zulauf 1 eine Lösung von 1,7 Teilen Natriumpersulfat in 24 Teilen Wasser verwendet und die Polymerisationstemperatur auf 82 bis 85°C gehalten. Man erhält  
20 dann eine etwa 31%ige Polyacrylat-Dispersion. Setzt man zusätzlich in der Vorlage 0,03 bzw. 0,031 Teile des wasserlöslichen teilverseiften Copolymerisats von Beispiel 1 (a) ein, so erhält man bei Umsätzen von 92 bis  
25 97,1 % Dispersionen eines Feststoffgehaltes von 28,7 bis 30,3 %. Mit steigenden Mengen des teilverseiften, wasserlöslichen Copolymerisates steigt der Koagulatgehalt, der durch die Mitverwendung von üblichen Schutzkolloiden beseitigt werden kann.

30 (c) Emulsionspolymerisation von Methylacrylat

Man arbeitet wie bei Anwendungsbeispiel (a) angegeben, verwendet aber anstelle des Styrols die gleiche Menge Methylacrylat und einen Zulauf 1 aus einer Lösung von  
35 1,7 Teilen Natriumpersulfat in 24 Teilen Wasser. Die

20-10-60

3215969

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035114

- 9 -

Polymerisationstemperatur beträgt 70 bis 75°C. Bei einem Umsatz von 94,5 % wird dann eine 29,1%ige Polymethylacrylat-Dispersion erhalten. Fügt man in die Vorlage zusätzlich 0,03 bzw. 0,01 Teile (fest auf fest) des wasserlöslichen teilverseiften Copolymerisats von Beispiel 1 (a) so beträgt der Umsatz 90,6 bis 92,2 % und man erhält eine 27,9 bzw. 28,4%ige Polymethylacrylat-Dispersion. Setzt man bei diesem Ansatz mehr als 0,05 Teile des wasserlöslichen teilverseiften Copolymerisats von Beispiel 1 (a) in der Vorlage zu, so findet starke Koagulat-Bildung statt, die durch Mitverwendung von üblichen Schutzkolloiden verhindert werden kann.

Der Vergleich der Anwendungsbeispiele a) bis c) zeigt, daß das wasserlösliche teilverseifte Copolymerisat von Beispiel 1 (a) die Emulsionspolymerisation von Styrol stark hemmt, aber die Emulsionspolymerisation von n-Butylacrylat oder Methylacrylat praktisch nicht verzögert.